Experimentelle Studien

über die

Nutzeffekte von Thermoketten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

H. Hoffmann

aus Berlin.

ACAD. MEDICAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1898.

Referent: Prof. Dr. phil. et med. Ludwig Matthiessen.

Seinen teuren Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0025

Einleitung.

Die Thermoelektrizität wurde im Jahre 1821 von Seebeck entdeckt. Der Seebeck'sche Fundamentalversuch ist bekannt. Eine innerhalb eines aus zwei Metallen zusammengelöteten Bügels befindliche Magnetnadel wird bei Erwärmung der einen Lötstelle durch den entstehenden Thermostrom aus ihrer Ruhelage abgelenkt. Spätere Versuche lehrten, dass die Thermoelektrizität nicht auf die Metalle beschränkt ist, sondern dass auch Halbmetalle und Elektrolyte die Fähigkeit thermoelektrischer Wirksamkeit besitzen und wir dürfen wohl annehmen, dass diese Eigenschaften überhaupt allen Körpern zuzuschreiben sind. Es liegt jedoch in der Natur der Sache, dass, da die Grösse der thermoelektromotorischen Kräfte sich nicht direkt bestimmen lässt, sondern durch Messung des erzeugten Thermostromes, bei dem hohen Widerstande der Nichtmetalle und der ausserordentlichen Kleinheit der durch die Wärme erzeugten Potentialdifferenzen die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften bei den schlechten Leitern besondere Schwierigkeiten macht resp. unmöglich ist. Obwohl nun den Metallen durchaus nicht die höchsten thermoelektromotorischen Kräfte eigentümlich sind — nach Becquerel[1] entwickelt beispielsweise die Kombination Halbschwefelkupfer-Neusilber bei einer Temperatur von

[1] E. Becquerel. Ann. de Chim. et de Phys. 8, 426, Jahrgang 1866. Wiedemann. Lehre v. d. Elektr. 1894, II., S. 274.

500° C. eine E. M. K. von 0,2175 Dan.; während für die gleiche Temperatur die am stärksten wirksame der bei vorliegenden Untersuchungen verwendeten Metallkombinationen nur eine E. M. K. von 0,02 Volt aufwies — seien im folgenden doch nur die Metalle in Betracht gezogen, da eine technische Verwendung von schlechten Leitern zu Thermosäulen immer ausgeschlossen ist.

Als Bedingung für die Existenz thermoelektromotorischer Kräfte ergiebt sich als Resultat der bisherigen Versuche:

1. eine Temperaturdifferenz der Kontaktstellen,
2. eine heterogene Beschaffenheit der beiden kombinierten Metalle, wobei diese Heterogenität chemischer oder physikalischer Natur sein kann, so dass beispielsweise auch die Kombination zweier gleichen Metalle, die sich nur in ihrer Struktur unterscheiden, thermoelektrisch wirksam ist.

Die Grösse der erzeugten E. M. K. ist eine Funktion der Temperatur — und zwar sowohl der Temperaturdifferenz der Kontaktstellen als der absoluten Temperatur derselben — und der Art der Heterogenität der Körper, sie ist aber — und dies ist überaus bemerkenswert — nicht abhängig von der Temperaturverteilung zwischen den Lötstellen. Durch diese letztere Eigenschaft ist das Studium der Thermoelektrizität ausserordentlich erleichtert und beruht auf ihr die Möglichkeit der bequemen und zuverlässigen Verwendung von Thermoelementen als Temperaturmessern. Ohne Einfluss auf die Grösse der E. M. K. erscheint ferner das Medium, in welchem sich das Thermoelement befindet, ob beispielsweise in Wasser oder Luft. Auch für das Vakuum ist diese Neutralität von Young[1] unter Benutzung einer Eisen-Platinkette experimentell nachgewiesen.

Für die Stellung der Metalle untereinander gilt das Spannungsgesetz, das eine Analogie zu dem Spannungs-

[1] Young. Wied. Beibl. 5, S. 145, (1881).

gesetz der Kontaktelektrizität bildet und sich, wie folgt, ausdrücken lässt:

Die Metalle lassen sich für jede Temperatur in eine Spannungsreihe ordnen derart, dass bei gegebener Temperaturdifferenz die thermoelektromotorische Kraft zweier Metalle gleich der Summe der thermoelektromotorischen Kräfte ist, die man erhält bei Kombination des in der Spannungsreihe niedriger stehenden der beiden Metalle mit dem nächsthöheren u. s. f. bis zur Kombination mit dem höherstehenden der beiden Metalle. Die erste Spannungsreihe wurde von Seebeck aufgestellt mit den Endgliedern Wismuth und Antimon. Später gaben Hankel, W. Thomson und andere ähnliche Reihen an. Die Gültigkeit dieser Reihen besteht aber nur innerhalb kleiner Temperaturintervalle. Um allgemein die Stellung der verschiedenen Metalle untereinander für alle Temperaturen darzustellen, bedient man sich des thermoelektrischen Diagrammes. Man wählt ein Metall, mit welchem man alle übrigen kombiniert, und es werden unter Annahme einer gleichen Endtemperatur die thermoelektromotorischen Kräfte dieser Kombinationen als Funktionen der Temperaturdifferenzen verzeichnet. Für eine jede Temperaturdifferenz und damit für jede Temperatur geben dann die Schnittpunkte der Kurven mit den betreffenden Ordinaten die Spannungsreihe an.

Die gesetzmässigen Beziehungen zwischen den Faktoren, welche die Thermoelektrizität bedingen, und der Grösse der erzeugten E. M. K. zu ermitteln, ist bis heute jedoch nur auf experimentellem Wege möglich gewesen. Die Art und Weise der Entstehung der Thermoelektrizität ist noch ein Rätsel. Es ist noch nicht gelungen, die thermoelektrischen Vorgänge mit den physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Körper — sei es z. B. mit der Verschiedenheit der specifischen oder der Atomgewichte, der specifischen Wärmen oder der Leitungsvermögen etc. — zu verknüpfen, so dass man im Stande wäre, a priore

für irgend eine Kombination Grösse und Richtung der erzeugten thermoelektromotorischen Kraft zu bestimmen.

Von besonderem Interesse ist die Abhängigkeit der E. M. K. von der Temperatur. Es ist die E. M. K. nicht eine lineare Funktion der Temperatur, sondern eine solche höherer Ordnung. Nach Avenarius genügt die Hinzufügung des quadratischen Gliedes. Sind t_1 und t_2 die Temperaturen der Kontaktstellen, so kann man die E. M. K. ausdrücken durch

(1) $E = b(t_1 - t_2) + c(t_1^2 - t_2^2)$ oder

(2) $E = (t_1 - t_2)[b + c(t_1 + t_2)]$.

Betrachtet man die Formel, so wird $E = 0$, wenn

1) $t_1 - t_2 = 0$, d. h. wenn keine Temperaturdifferenz vorhanden ist,

2) $b + c(t_1 + t_2) = 0$, d. h. wenn $t_1 + t_2 = -\frac{b}{c}$.

Im zweiten Falle giebt es also noch eine unendliche Menge zusammengehöriger Temperaturen, welche der Nullbedingung für die entstehende E. M. K. genügen. Wie leicht ersichtlich, gruppieren sich dieselben symmetrisch über und unter einer Temperatur von der absoluten Grösse $-\frac{1}{2} \cdot \frac{b}{c}$. Diese Temperatur heisst die neutrale Temperatur und soll mit ϑ bezeichnet werden.

Ihre besondere Bedeutung ergiebt sich aus dem Folgenden. Ist die Temperatur der einen Kontaktstelle, t_2, gegeben, so erhält man die Temperatur t_1 der anderen Kontaktstelle, für welche die E. M. K. ein Maximum wird, durch Differentiation von (1) und Gleichsetzung des Differentialquotienten $= 0$. Es ergiebt sich $t_1 = -\frac{1}{2}\frac{b}{c} = \vartheta$, womit die Bedeutung der neutralen Temperatur gekennzeichnet ist.

Durch Umformung von (2) und Einführung von ϑ erhält man die Avenarius'sche Formel

$$E = -2c(t_1 - t_2)\left(-\frac{b}{2c} - \frac{t_1 + t_2}{2}\right)$$
$$= -2c(t_1 - t_2)\left(\vartheta - \frac{t_1 + t_2}{2}\right).$$

Die experimentelle Prüfung der Avenarius'schen Formel ergiebt, dass dieselbe für eine grosse Reihe von Kombinationen die Abhängigkeit der E. M. K. von der Temperatur mit guter Genauigkeit darstellt, während sie für einige andre, wie beispielsweise Nickel und Kobalt, vollkommen versagt. Für die das Avenarius'sche Gesetz befolgenden Metalle hat G. Tait[1] das thermoelektrische Diagramm in der Weise modifiziert, dass er die erste Ableitung der E. M. K., welche diese Metalle mit Blei kombiniert aufweisen, nach der Temperatur als Funktion der Temperatur verzeichnet. Da die Ableitungen lineare Funktionen der Temperatur sind, so besteht das Diagramm nur aus graden Linien, und es ist, da es unabhängig von einer bestimmten Temperaturdifferenz ist, die allgemeinste Darstellung der gegenseitigen thermoelektrischen Beziehungen der Metalle.

Die Theorien, die über die Thermoelektrizität aufgestellt sind, zerfallen in zwei Hauptgruppen. Die erste zieht die Grundsätze der mechanischen Wärmetheorie zur Beurteilung der Verhältnisse heran. Ihre ältesten und Hauptvertreter sind die Thomson'sche[2] und die Clausius'sche[3] Theorie, welche letztere von Budde[4] ausgebaut worden ist. Die zweite Gruppe wird durch die Kohlrausch'sche Theorie vertreten, welche von einer besonderen Hypothese über die Entstehung der Thermoelektrizität ausgeht.

---

[1] G. Tait, Pogg. Ann. 152 (1874), S. 427.

[2] Sir W. Thomson, Phil. Mag. 11, 214 u. 281, Jahrg. 1856.

[3] R. Clausius, Pogg. Ann. 90 (1853), S. 513. Mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl. 1876, II. S. 170.

[4] E. Budde, Pogg. Ann., Bd. 153 (1874), S. 343, Wied. Ann., Bd. 21 (1884), S. 277.

Die Grundlage der erstgenannten Theorien ist die folgende. Die einer Thermokette zugeführte Wärme wird zum Theil in elektrische Energie umgewandelt, während der Rest wieder an die Umgebung durch Strahlung und Leitung abgegeben wird. Der letztere Prozess wird als ein dem Energieumwandlungsprozess superponierter ihn nicht beeinflussender Vorgang angesehen und für die weitere Betrachtung ausser Acht gelassen. Nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ist dann — da wir keine anderweitigen beispielsweise chemischen Prozesse beobachten — die verbrauchte Wärme gleich der erzeugten elektrischen Energie. Um die Anwendung des zweiten Hauptsatzes zu ermöglichen, wird ferner der thermoelektrische Umwandlungsprozess als ein reversibler Kreisprozess angesehen und diese Annahme begründet durch die Existenz des Peltier-Effektes. Der Peltier-Effekt ist die Erscheinung, dass ein durch eine Kontaktstelle heterogener Körper gehender elektrischer Strom an dieser Wärme erzeugt resp. verbraucht je nach seiner Richtung und der Stellung der Körper in der Spannungsreihe. Als Beweis für die totale Reversibilität des thermoelektrischen Prozesses reicht er jedoch nicht aus, wie aus folgender zuerst von W. Thomson angestellter Überlegung hervorgeht. Hat man eine Thermokette mit den Temperaturen t_1 und t_2, wobei $t_1 < t_2 < \vartheta$ (die neutrale Temperatur) so erzeugt der entstehende Thermostrom durch den Peltier-Effekt an der kälteren Lötstelle t_1 Wärme, während er an der wärmeren t_2 Wärme absorbiert. Nun ist der Peltier-Effekt bei der neutralen Temperatur $= 0$, und sein absoluter Betrag wächst mit der Entfernung der Temperatur der Kontaktstelle von der neutralen Temperatur. Es wird mithin bei der betrachteten Thermokette an der kälteren Kontaktstelle mehr Wärme erzeugt als an der wärmeren absorbiert wird. Um diese Differenz und ausserdem den Betrag der Joule'schen Wärme zu decken, welche Wärmemengen addiert äquivalent der

erzeugten elektrischen Energie sind, muss angenommen werden, dass ausser an den Kontaktstellen die Umwandlung der Wärme in Elektrizität auch auf den Leitern stattfindet. W. Thomson bestätigte diese Annahme durch die Entdeckung des nach ihm benannten Thomson-Effektes, einer Erscheinung, welche er selbst mit dem Namen „Fortführung der Wärme durch den Strom“ bezeichnet. Der Thomson-Effekt ist die umgekehrte Erscheinung zur Erzeugung der elektrischen Energie auf den Leitern, analog, wie der Peltier-Effekt die umgekehrte Erscheinung zur Erzeugung elektrischer Energie an den Kontaktstellen ist. Clausius-Budde fassen daher den Thomson-Effekt direkt als Peltier-Effekt auf, indem sie annehmen, dass durch die Temperaturverschiedenheiten innerhalb der Thermokette die Struktur der Metalle in den einzelnen Schichten geändert wird, und so Potentialdifferenzen ermöglicht werden. Nachdem so die Anwendung des zweiten Hauptsatzes begründet ist, kommen diese Theorien mit Hülfe derselben auf Resultate, die der Wirklichkeit entsprechen und mit der Avenarius'schen Formel übereinstimmen, welche so eine theoretische Verifikation findet.

Einen ganz andern Ausgangspunkt hat die Kohlrausch'sche[1] Theorie. Sie macht die Hypothese, dass in einen Wärmestrom eine gewisse Quantität Elektrizität enthalten sei und kommt, allerdings unter Annahme besonderer von der Temperatur abhängiger Koeffizienten, unter Zugrundelegung der von Wiedemann und Franz gefundenen Proportionalität zwischen elektrischem und Wärmeleitvermögen ebenfalls zu mit der Wirklichkeit übereinstimmenden Resultaten.

Der wesentliche Unterschied dieser Theorieen besteht also darin, dass die einen von der Betrachtung der Wärmeleitung vollkommen abstrahieren, während dieselbe bei der Kohlrausch'schen Theorie die Grundlage bildet.

[1] Kohlrausch, Pogg. Ann., Bd. 156 (1875), S. 601.

Die Resultate beider stimmen, was die thermoelektrischen Wirkungen anbetrifft, überein, während sich in bezug auf die Potentialverteilung eine Differenz ergiebt. Die Clausius-Thomson'sche Theorie bedingt einen Potentialsprung an den Kontaktstellen und einen allmählichen Potentialabfall auf den Leitern, während aus der Kohlrausch'schen Theorie nur der allmähliche Spannungsabfall auf den Leitern resultiert.

Es mag an dieser Stelle noch auf einen bisher nicht beachteten Gesichtspunkt zur Beurteilung der thermoelektrischen Vorgänge hingewiesen werden, der aus einem Vergleich zwischen einer galvanischen und einer Thermokette hervorgeht. Nimmt man eine galvanische Kette an, die aus drei Gliedern, z. B. Zink, Kupfer, Schwefelsäure besteht, so wird die elektrische Energie durch Umwandlung aus chemischer Energie erzeugt; die Möglichkeit für diesen Umwandlungsprozess ist aber erst dadurch gegeben, dass die Schwefelsäure nicht wie die Metalle dem Spannungsgesetz der Kontaktelektrizität folgt, sodass die Potentialdifferenz Zink-Kupfer nicht gleich der Summe der Potentialdifferenzen Zink-Schwefelsäure und Schwefelsäure-Kupfer ist. Betrachtet man zum Vergleich eine Zink-Kupfer-Thermokette, so fehlt bei dieser das dritte Glied. Es stehen nur Leiter der ersten Klasse, die dem Spannungsgesetz unterworfen sind, in Kontakt, und die Summe aller Potentialdifferenzen wäre = 0. In Wirklichkeit ist aber eine freie Potentialdifferenz — die thermoelektromotorische Kraft — vorhanden. Fragt man nach der Ursache, so muss also eine Erscheinung vorhanden sein, die dem besonderen Verhalten der Säuren gegenüber den Leitern erster Klasse entspricht. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, bietet sich für die Erklärung als das nächstliegende die Annahme einer Verwandtschaft zwischen Wärme und Elektrizität dar — wie dies schon Kohlrausch annimmt — und zwar derart, dass die elektrische Wirksamkeit der Potentialdifferenzen in dem einen Metalle

anders durch die Wärmeströmung beeinflusst wird, wie in dem andern.

Wie aus der vorstehenden kurzen Besprechung der Theorieen hervorgeht, sind dieselben nicht als eigentliche Theorieen anzusehen, da sie nicht aus den Ursachen gesetzmässig die Wirkungen ableiten, sie stellen sich vielmehr nur dar als eine systematische Auffassung der thermoelektrischen Vorgänge. Insbesondere ist es auch nicht möglich, aus ihnen etwa Prinzipien zu folgern, die für eine rationelle Konstruktion von Thermosäulen massgebend wären. Für die Möglichkeit der Verwendung von Thermosäulen liegt der entscheidende Punkt in der Grösse des Gesamtwärmeverbrauchs für eine bestimmte Leistung. Dieser Wärmeverbrauch ist aber hauptsächlich abhängig von der nach aussen abgegebenen Wärme. Die Clausius-Thomson'sche Theorie schliesst jedoch diese Wärme von vornherein aus ihrer Betrachtung aus und auch bei der Kohlrausch'schen Theorie ist die Wärmeströmung in der Weise mit dem erzeugten Thermostrom verknüpft, dass nicht die Intensität des Wärmestroms sondern die Temperaturdifferenz der massgebende Faktor ist.

Die Aufgabe der von mir angestellten Untersuchungen sollte es nun sein, experimentell zu ermitteln, in welchem Verhältnis die gesamte verbrauchte Wärme zu der erzeugten elektrischen Energie steht, d. h. den Nutzeffekt von Thermoketten zu bestimmen. Nachstehende Ausführungen mögen dazu dienen, das Thema näher zu präzisieren.

Wie schon im Vorstehenden bei Besprechung der Theorieen gesagt, zerfällt die von einem Thermoelement absorbierte Wärme W in zwei Teile. Ein Teil, W_E, wird direkt in Elektrizität umgesetzt und ist sein Betrag äquivalent der erzeugten elektrischen Energie, d. h. $W_E = EJ$ (absol. Mass), der andere und zwar der Hauptteil wird wieder nach aussen abgegeben, ist also Verlustwärme $= W_V$

Es ist also $W = W_E + W_V$. Der thermoelektrische Nutzeffekt einer Thermokette ist dann

$$\eta = \frac{EJ}{W_E + W_V} \text{ (abs. Mass).}$$

Die erzeugte elektrische Energie ist das Produkt aus Spannung und Stromstärke. Die Stromstärke ist abhängig vom Widerstand. Um die Nutzeffekte vergleichbar zu machen, mögen sie daher gleichmässig unter der Annahme ermittelt werden, dass der Gesamtwiderstand des Stromkreises $= 1\Omega$ ist, und soll dafür die Bezeichnung „specifischer thermoelektrischer Nutzeffekt" eingeführt werden.

Die Grösse der Verlustwärme hängt von einer grossen Reihe von Faktoren ab, und zwar:

1. Von der Temperaturdifferenz und der absoluten Temperatur der Kontaktstellen.

2. Von der Wärmeaufnahmefähigkeit des die Thermokette umgebenden Mediums.

3. Von der Wärmeleitungs- und Wärmeausstrahlungsfähigkeit der kombinierten Metalle.

4. Von der Grösse und Form des Querschnitts der Metalle.

Die Einflüsse aller dieser Faktoren auf den Nutzeffekt experimentell zu verfolgen, erschien jedoch als zu weit gehend und ohne besonderen Zweck. Es wurden daher die Untersuchungen auf die Verhältnisse beschränkt, wie sie in der Regel bei Verwendung von Thermoketten gegeben sind. Das Medium, in welchem sich die Thermokette befand, war Zimmerluft von 18° C., die Temperatur der kälteren Kontaktstelle ebenfalls = 18° C., während die andere Kontaktstelle bis auf ca. 550° C. erhitzt wurde. Von den Querschnittsformen wurde nur der kreisförmige untersucht. Die zu den Experimenten herangezogenen Metalle waren Eisen, Kupfer, Nickel, sowie Legierungen von Kupfer mit Zinn und von Nickel mit Kupfer und Zinn. Die untersuchten Stäbe hatten sämtlich einen Durchmesser von 9 mm. Der Eisenstab bestand aus rohem ge-

walzten Eisen, die übrigen Stäbe aus blank gezogenem Material. Die Kupfer-Zinnlegierungen waren ihres guten Wärmeleitungsvermögens halber 1000 mm lang, die anderen 500 mm lang gewählt.

Nachstehende Tabelle giebt eine Übersicht der verwendeten Metalle. Die in der ersten Spalte stehenden Bezeichnungen sind zur Abkürzung eingeführt worden.

I. Reine Metalle.

Bezeichnung	
Fe	Walzeisen
Cu	Elektrolytisches Kupfer
Ni	Reinnickel.

II. Cu—Ni-Legierungen.

Bezeichnung	bestehend aus	
$Cu-Ni_{20}$	Cu = 80 %	Ni = 20 %

III. Cu—Ni—Zn-Legierungen.

Bezeichnung	bestehend aus		
Ni_A	Cu = 55 %	Ni = 25 %	Zn = 20 %
Ni_B	Cu = 62 %	Ni = 17 %	Zn = 21 %
Ni_C	Cu = 65 %	Ni = 13 %	Zn = 22 %

IV. Cu—Zn-Legierungen.

Bezeichnung	bestehend aus	
Cu_A	Cu = 92 %	Zn = 8 %
Cu_B	Cu = 85 %	Zn = 15 %
Cu_C	Cu = 72 %	Zn = 28 %
Cu_D	Cu = 67 %	Zn = 33 %
Cu_E	Cu = 62 %	Zn = 38 %

Um die Nutzeffekte der aus diesen Metallen zu kombinierenden Thermoketten zu bestimmen, war es einmal nöthig, das thermoelektrische Verhalten dieser Kombinationen zu ermitteln, zweitens die Grösse der Verlustwärme als Funktion der Temperatur für die einzelnen Metalle festzustellen. Dementsprechend zerfallen die Untersuchungen in zwei Hauptteile.

I. Teil.

Ermittlung der thermoelektrischen Konstanten der Metalle.

Die gewöhnliche Methode die von einer Thermokette bei einer bestimmten Temperatur entwickelte E. M. K. zu messen besteht darin, dass man die zu erhitzende Lötstelle in eine Flüssigkeit bringt, diese Flüssigkeit erhitzt, ihre Temperatur mit einem Quecksilberthermometer misst und gleichzeitig die E. M. K. der Kombination bestimmt. Bis 100° C. kann man Wasser benutzen, darüber hinaus beispielsweise Leinöl, das seinen Siedepunkt bei 330° C. hat, bei noch höheren Temperaturen ein Sandbad. Um sichere Resultate zu erhalten, darf man die Messungen nur vornehmen bei der allmählichen Abkühlung des Bades, da dann die Temperaturverteilung am gleichmässigsten ist. Ausserdem muss dafür gesorgt sein, dass die Kontaktstelle der zu untersuchenden Kette sich möglichst nahe an der Birne des Thermometers befindet. Das Arbeiten mit dem Sandbade ist wegen des überaus langsamen Abkühlens desselben besonders langwierig. Da ausserdem die Handhabung der Metallstäbe im Sandbade ihrer Grösse und Stärke wegen Schwierigkeiten machte, wurde es vorgezogen, die Temperatur der Kontaktstellen mit Hülfe von Messthermoelementen zu bestimmen und das Sandbad nur bei der Aichung dieser Messelemente zu verwenden. Die Durchführung der Versuche geschah in folgender Weise:

Um die verschiedenen Stäbe bequem mit einander kombinieren zu können, wurden sie an dem einen Ende bis zur Hälfte angefeilt, die angefeilten Enden übereinander gelegt und über die Stoßstelle eine kleine messingne Kuppelung geschoben. Die Kuppelung enthielt eine Stahlschraube, durch welche die Stabenden scharf gegeneinander gepresst wurden. Für die thermoelektromotorische Kraft ist nur die Temperatur der unmittelbar in Kontakt stehenden Schichten maßgebend. Man kann jedoch, ohne die Grösse der E. M. K. zu ändern, einen dritten Körper zwischen die Metalle einschalten, vorausgesetzt, dass die Temperaturen der berührenden Schichten der die Kombination bildenden Metalle dieselben bleiben. Mithin ist es verhältnismässig einfach, die Temperatur der Kontaktstellen thermoelektrisch zu messen, indem man die Metalle nicht direkt auf einander legt, sondern dazwischen die Lötstelle eines möglichst dünnen, andererseits des guten Kontaktes halber möglichst breiten Thermoelementes, dessen E. M. K. in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt ist, anordnet.

Es galt also zunächst ein zweckentsprechendes Messelement herzustellen und dasselbe zu aichen. Als Material für dasselbe wurde 3 mm Eisen und 3 mm Neusilberdraht gewählt. Die Enden der Drähte, welche die Lötstelle bilden sollten, wurden in rotwarmem Zustande auf ca. 5 mm Breite ausgeschlagen und dann auf $^1/_2$ mm Dicke abgefeilt. Das Löten geschah mittelst Silberlotes. Nach dem Löten wurde die Lötstelle bis auf eine Dicke von 0,4 mm abgefeilt.

Die Aichung dieses Elements geschah so, dass es in der oben erwähnten Weise in einem in einem schmiedeisernen Tiegel befindlichem Bade aus ausgelaugtem Haffsand erhitzt wurde, und beim Abkühlen des Sandbades seine E. M. K. bestimmt und gleichzeitig die Temperatur des Sandbades gemessen wurde. Das mir für diesen Zweck vom Physikalischen Institut zur Verfügung gestellte Thermometer war ein

Quecksilberthermometer in Stickstoffatmosphäre und in dem Intervall von 180—550° C. in $^1/_1$ Grad getheilt. Seine Genauigkeit war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft, und dem Thermometer ein Aichschein beigegeben, aus dem die Korrektionen zu entnehmen waren. Die Angaben der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sind bezogen auf den Fall, dass der Quecksilberfaden sich seiner ganzen Länge nach in der zu messenden Temperatur befindet. Bei meinen Messungen tauchte das Thermometer jedoch nur bis ca. 150° ein, und musste daher eine Korrektion des heraushängenden Fadens stattfinden. Ist l die Länge des herausragenden Fadens in Graden, t die zu messende, t_0 die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens, so sind der abgelesenen Temperatur $\frac{l(t-t_0)}{6100}$ Grad hinzuzufügen, wobei $\frac{1}{6100}$ der scheinbare Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers im Glase ist. Um die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens zu bestimmen, wurden, da sich diese Messungen nicht gleichzeitig mit der Messung der thermoelektromotorischen Kraft der Thermokette durchführen ließen, besondere Versuche gemacht, indem das Sandbad wieder unter genau denselben Verhältnissen erhitzt und beim Abkühlen in Intervallen von 50 zu 50 Grad bei den hohen Temperaturen an drei, bei den niedrigeren an zwei resp. einem Punkte die Temperatur neben dem Thermometer festgestellt wurde. Die gefundenen Werte wurden für jede Temperatur durch einen Kurvenzug verbunden. Die Kurven fallen erst steil, nachher langsamer gegen die Abszisse ab. Die mittlere Ordinate ergiebt die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens für die jeweilige Endtemperatur.

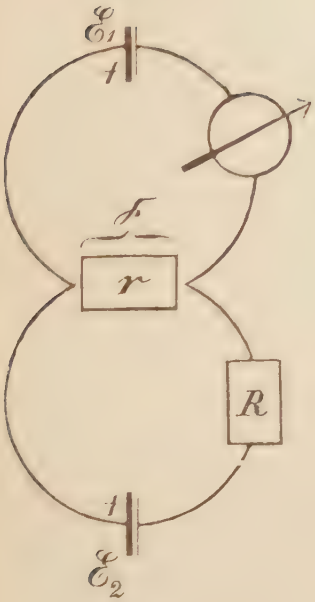
Nachstehende Tabelle giebt die so gefundenen mittleren Temperaturen und die danach berechneten Korrektionsglieder.

Abgel. T.	Mittl. T.	Korrektions-Gl.
550°	93°	29,3°
500°	86°	23,6°
450°	79°	18,2°
400°	72°	13,4°
350°	66°	9,3°
300°	61°	5,9°
250°	56°	3,2°
200°	51°	1,2°

Diese Korrektionen des herausragenden Fadens traten also hinzu zu den von der Reichsanstalt angegebenen. Die Totalkorrektionen wurden als Funktion der abgelesenen Temperaturen verzeichnet, um so unmittelbar für jede Temperatur das Korrektionsglied ermitteln zu können. Die im folgenden angegebenen Werte für Temperaturen beziehen sich sämtlich auf in vorstehender Weise korrigierte Temperaturen.

Da das im Sandbad verwendete hochgradige Thermometer nur bis herunter zu 180° graduiert war, so musste für die tiefer liegenden Temperaturen ein anderes Thermometer verwendet werden. Gleichzeitig wurde anstatt des Sandbades ein Ölbad gewählt, das bei den niedrigeren Temperaturen ein schnelleres Arbeiten gestattet. Bei dem zweiten Thermometer war die Lage des Eispunktes bekannt, der Siedepunkt wurde bestimmt, und die höheren Temperaturen wurden durch Vergleich mit den Angaben des geaichten hochgradigen Thermometers korrigiert. Die Dauer der Versuche betreffend mag erwähnt werden, dass die Abkühlung des Sandbades von 550° bis auf 200° C. eine Zeit von ca. drei Stunden erforderte.

Die Bestimmung der E. M. K. des Elementes geschah nach der Poggendorff'schen Kompensationsmethode. Die Methode ist eine Nullmethode.



E_1 ist die zu messende E. M. K.
E_2 die Vergleichs-E. M. K.

Auf den Stromkreis, in welchem sich das Galvanometer befindet, wirkt einmal die E. M. K. E_1 des zu messenden Elementes, zweitens und zwar entgegengesetzt die Potentialdifferenz P an den Enden des Widerstandes r. Giebt das Galvanometer keinen Ausschlag, so ist E_1 kompensiert durch P, d. h. $E_1 = P$. Nun ist $P = E_2 \cdot \frac{r}{r+R}$ mithin $E_1 = E_2 \frac{r}{r+R}$.

Der zu variierende Widerstand r war ein Stöpselrheostat mit Siemens-Einheiten, R war $= 941\ \Omega = 1000$ S. E. Als Vergleichs-E. M. K. diente die eines Akkumulators, deren Grösse mit einem dem Physikalischen Institut gehörigen, vorzüglichen Präzisions-Milli-Volt-Ampèremeter von Siemens & Halske zu 2,08 Volt bestimmt wurde. Nachstehende Tabelle giebt die Mittelwerte aus zwei in ihren Resultaten nahezu identischen Versuchsreihen.

r = S·E	R = S·E	t_1	t_2	t	E Volt
7,0	1000	559	18	541	0,01445
6,8	—	543	—	525	0,01403
6,6	—	528	—	510	0,01362
6,4	—	513	—	495	0,01321
6,2	—	497	—	479	0,01280
6,0	—	482	—	464	0,01239
5,8	—	466	—	448	0,01198
5,6	—	451	—	433	0,01157
5,4	—	435	—	417	0,01116
5,2	—	420	—	402	0,01075
5,0	—	395	—	387	0,01034
4,8	—	389	—	371	0,00993
4,6	—	373	—	355	0,00952
4,4	—	358	—	340	0,00911
4,2	—	342	—	324	0,00870
4,0	—	327	—	309	0,00829
3,8	—	312	—	294	0,00788
3,6	—	296	—	278	0,00746
3,4	—	281	—	263	0,00705
3,2	—	265	—	247	0,00663
3,0	—	250	—	232	0,00622
2,8	—	234	—	216	0,00581
2,6	—	219	—	201	0,00539
2,4	—	203	—	185	0,00498
2,2	—	188	—	170	0,00457
2,0	—	172	—	154	0,00415
1,8	—	157	—	139	0,00374
1,6	—	141	—	123	0,00332
1,4	—	126	—	108	0,00291
1,2	—	111	—	93	0,00249
1,0	—	96	—	78	0,00208
0,8	—	80	—	62	0,00166
0,6	—	65	—	47	0,00125
0,4	—	49	—	31	0,000832
0,2	—	34	—	16	0,000416

Hierin bedeutet: t_1 die Temperatur der Lötstelle,
t_2 die Endtemperatur,
t die Differenz $t_1 - t_2$.

In den Stromkreis des in vorstehender Weise geaichten Messelementes wurde ein Spiegelgalvanometer eingeschaltet. Um aus seinem Ausschlage die jeweilige E. M. K. des Messelementes und damit die von demselben angezeigte Temperatur ermitteln zu können, musste es gleichfalls geaicht werden.

Das benutzte Spiegelgalvanometer des Physikalischen Instituts ist ein grosses Wiedemann'sches Spiegelgalvanometer, in vorzüglichster Ausführung von Dr. H. Edelmann in München gebaut, und ist auf einem gut fundamentierten Granitsockel aufgestellt. Die beiden Rollen, die, um die Empfindlichkeit des Instruments varieren zu können, verschiebbar auf einem mit Millimeterteilung versehenen Führungsprisma aus Metall angeordnet sind, waren hintereinander geschaltet und hatten einen Gesamtwiderstand von 1,23 Ω. Der Magnet war ein Glockenmagnet nach Siemens, eingeschlossen in einer Kupferkugel. Die bei Bewegung des Magneten durch die entstehenden Foucaul'schen Ströme verursachte Dämpfung war so stark, dass der Magnet bei dem grössten Ausschlage nur zwei Schwingungen machte. Die Skala des ausgezeichneten Messfernrohres von Edelmann hatte eine Länge von 1 m und war in mm geteilt. Ihre Entfernung vom Spiegel betrug ca. 4 m.

Die Aichung geschah in folgender Weise. Es wurde in den Stromkreis des Akkumulators, der schon vorher bei Aichung des Messelementes benutzt wurde und dessen E. M. K. = 2,08 Volt war, dass Spiegelgalvanometer und ein variabler Vorschaltwiderstand eingeschaltet. Der Vorschaltwiderstand war ein Stöpselrheostat mit Manganinwiderständen (von Edelmann in München). Sein Gesamtwiderstand betrug 11000 Ω. Seine relative Genauigkeit wurde geprüft, indem der gleiche Widerstand durch verschiedenartige Stöpselung eingeschaltet und der Ausschlag des Galvanometers, der derselbe bleiben musste, beobachtet wurde. Das Ergebnis war, dass der Rheostat

sich als sehr exakt arbeitend erwies. Nach Messung der Zuleitungswiderstände konnten durch Variierung des Vorschaltwiderstandes ihrer absoluten Grösse nach bekannte Ströme von verschiedener Intensität durch das Galvanometer geschickt und der durch sie hervorgerufene Ausschlag beobachtet werden. Die Abweichungen von der Proportionalität zwischen Stromstärke und Ausschlag sind nicht gross und wurden in der Weise berücksichtigt, dass zu dem abgelesenen Ausschlage ein in vorstehend beschriebener Weise experimentell gefundenes Zusatzglied addiert wurde, dessen Grösse sich aus der folgenden Tabelle ergiebt.

Ausschlag in Skalenteilen.	Zusatzglied in Skalenteil.
0 — 188	0
189 — 325	1
326 — 421	2
422 — 499	3
500 — 565	4
566 — 627	5
628 — 680	6
681 — 731	7
732 — 779	8
780 — 823	9
824 — 865	10
866 — 905	11
906 — 944	12
945 — 981	13
982 — 1000	14

Die Aichung wurde für die verschiedenen Stellungen der Galvanometerrollen vorgenommen. Für die am meisten benutzte Stellung (beide Rollen auf Teilstrich 155) entsprach ein Skalenteil einem Strom von 0.0000165 Amp. Wurden die Rollen dicht zusammengeschoben, so war die

Empfindlichkeit über 10mal so gross, so dass in dieser Stellung $^1/_{1000000}$ Amp. mit Sicherheit abgelesen werden konnten.

Nach diesen vorbereitenden Arbeiten konnte an die eigentliche Aufgabe, die experimentelle Bestimmung der thermoelektrischen Konstanten der Versuchsmetalle gegangen werden. Es genügte, wie schon im Vorstehenden erwähnt, auf Grund des Spannungsgesetzes, zu diesem Zweck alle Metalle mit einem zu kombinieren und diese Kombinationen zu untersuchen. Als Vergleichsmetall wurde Eisen gewählt. Ausserdem wurden Kontrollversuche angestellt, indem die Stäbe anderweitig unter sich kombiniert wurden, deren Resultate mit den ersten übereinstimmen mussten.

Die Versuchsanordnung war die folgende. Die zu prüfenden Stäbe waren an den zu erhitzenden Enden in der oben beschriebenen Weise angefeilt und wurden, nachdem dass Messelement zwischen die Stoßstellen gebracht worden war, mittels der in der messingnen Kuppelung befindlichen Schraube scharf zusammengepresst. Die beiden so zu einem ganzen vereinigten Stäbe wurden auf Holzpfosten gelegt, die so hoch waren, dass man unterhalb der Stäbe einen Bunsenbrenner aufstellen konnte, der zur Erhitzung der Kontaktstelle diente. Das Messelement war zu einem Bügel gebogen und tauchte mit seinen freien Enden in Quecksilbernäpfe. An die freien Enden der zu untersuchenden Kombination waren Kupferdrähte gelötet, die ebenfalls in Quecksilbernäpfe tauchten. Von diesen Quecksilbernäpfen gingen Drähte zu einem Umschalter, vermittels dessen man einmal das Messelement und einmal die zu untersuchende Thermokette mit dem Spiegelgalvanometer verbinden konnte. Der Kontakt bei diesem Umschalter wurde gleichfalls durch Quecksilber hergestellt, da es sich bei den kleinen in Frage kommenden Potentialdifferenzen als notwendig herausgestellt hatte, die Übergangswiderstände möglichst klein und vor allem möglichst konstant zu machen.

Die Erhitzung der Kontaktstelle geschah, wie schon oben gesagt, durch einen Bunsenbrenner, dessen Flamme allmählich vergrössert wurde. Die ersten Messungen, die bei einer verhältnismässig schnellen Erwärmung gemacht wurden, ergaben bei verschiedenen mit ein und derselben Kombination gemachten Versuchen nur annähernd übereinstimmende Resultate. Es zeigte sich also, dass, obwohl die Stärke der Lötstelle des Messelementes schon auf das geringste bemessen war, man doch unter den angegebenen Umständen nicht darauf rechnen konnte, dass die Temperaturen des Messelementes und der unmittelbar die Lötstelle berührenden Schichten der Versuchsstäbe die gleiche war. Ihre Begründung fand diese Erscheinung einmal darin, dass, da die Erwärmung von unten her stattfand, die Temperatur des oberen Stabes um so viel hinter der des unteren zurückbleiben musste, als es dem allerdings nur sehr geringen Wärmeleitungswiderstande des Messelementes entsprach, ausserdem wurde dem oberen Stabe, der einer kälteren Umgebung ausgesetzt war, wie der untere, mehr Wärme entzogen, wie dem unteren.

Die weiteren Versuche wurden daher in der Weise ausgeführt, dass über den oberen Teil der Kontaktstelle eine Art Dach, bestehend aus Asbestpappe, gelegt wurde. Die von unten kommende Wärme staute sich so gewissermassen und es befand sich die Kontaktstelle in einem ziemlich homogenen Temperaturbade. Die Kontaktstelle wurde darauf bis zur Höchsttemperatur erhitzt, einige Zeit zwecks vollkommen gleichmässiger Durchwärmung auf dieser Temperatur belassen, und wurden dann die Messungen bei Abkühlung der Kontaktstelle vorgenommen. Die Abkühlung wurde möglichst verlangsamt, indem die Flamme des Bunsenbrenners ganz allmählich verkleinert wurde. Auf diese Weise war es möglich in den Versuchsresultaten Übereinstimmung zu erzielen.

Das thermoelektrische Diagramm (Fig. 1) der Tafel giebt die gewonnenen Resultate in graphischer Darstellung

und zwar die E. M. K. der einzelnen Metalle, welche dieselben mit Eisen kombiniert (wie noch einmal hervorgehoben werden mag) entwickeln als Funktion der Temperaturdifferenz der Lötstellen unter der Voraussetzung, dass die Temperatur der kalten Lötstelle konstant = 18° C. ist. Für jede andere Kombination ist dann die E. M. K. gleich der Differenz der Ordinaten, welche die elektromotorischen Kräfte darstellen, die ein jedes der die Kombination bildenden Metalle für sich mit Eisen kombiniert ergeben würde. Um die Übersichtlichkeit des Diagramms nicht zu stören sind, wie noch bemerkt werden muss, nur für zwei der Cu—Zn-Legierungen die Funktionen verzeichnet.

Zu dem Diagramm seien folgende Bemerkungen gemacht. Das Verhalten der Eisen-Kupferkombination, die hier noch einmal untersucht ist, ist ein längst bekanntes. Charakteristisch ist ihre verhältnismässige geringe Wirksamkeit sowie das schnelle Erreichen der neutralen Temperatur (bei ca. 300° C.). Die neu untersuchten Cu—Zn-Legierungen haben ein dem reinen Kupfer sehr ähnliches Verhalten. Besonders bemerkenswert ist hierbei, dass eine der Legierungen, Cu_A (92 % Cu 8 % Zn) in der Spannungsreihe unter Kupfer steht, während die übrigen über Kupfer stehen, am höchsten Cu_E (62 % Cu 38 % Zn). Für diese beiden Legierungen sind die Kurven im Diagramm verzeichnet, während sich das Verhalten der übrigen Legierungen aus dem am Schluss dieses Teils angegebenen analytischen Ausdruck für die E. M. K. in Abhängigkeit von der Temperatur ergiebt. Weitaus höhere elektromotorische Kräfte als die vorgenannten Metalle geben die Cu—Ni—Zn-Legierungen, und zwar wachsen dieselben mit steigendem Nickelgehalt, während der Zinngehalt die thermoelektrische Wirksamkeit zu beeinträchtigen scheint. Denn die Legierung $Cu—Ni_{20}$ (80 % Cu 20 % Ni) entwickelt, obwohl ihr Nickelgehalt geringer ist als der der Legierung Ni_A, welche 25 % Nickel enthält, eine wesentlich

höhere E. M. K. als letztere. Da $Cu-Ni_{20}$ kein Zinn enthält, liegt es nahe, diesen Umstand als Ursache des anormalen Verhaltens dieser Legierung anzusehen. Allen Nickellegierungen gemeinsam ist, dass sie, mit Eisen kombiniert, eine grosse Proportionalität zwischen ihrer E. M. K. und der Temperatur ergeben, weshalb diese Kombinationen sich gut zur Herstellung von Messthermoelementen eignen. Von besonderem Interesse erscheint es in diesem Zusammenhange, das Verhalten des Reinnickels mit dem seiner Legierungen zu vergleichen. Vor allem fällt auf, dass die E. M. K. der Reinnickel-Eisen-Kombination wesentlich geringer ist, wie die der Nickellegierungen $Cu-Ni_{20}$ und Ni_A, dann ist der Verlauf der Funktionskurve nicht der regelmässige wie bei den Legierungen. Bis 260° steigt sie gleichmäßig und ziemlich steil hinan, macht dann einen Knick, um weiterhin wieder gleichmäßig aber langsamer anzusteigen.

Zur weiteren Erläuterung des Verhaltens des Nickels und seiner Legierungen möge an dieser Stelle auf die Abhandlung von E. Englisch[1] verwiesen werden, der, allerdings in einem anderen Zusammenhange wie in der vorliegenden Arbeit, die Dr. K. Feussner'schen Nickelkupferlegierungen, die sich durch sehr niedrige, teilweise sogar negative Temperaturkoeffizienten auszeichnen, untersuchte, jedoch nur bis zu einer Höchsttemperatur von 100° C., während allerdings Nickel-Kupfer-Zinn-Legierungen überhaupt nicht von ihm untersucht sind. Englisch fand, dass die E. M. K. dieser Cu—Ni-Legierungen als Funktion des Nickelgehaltes kein einfaches Gesetz befolgt, sondern durch eine Kurve mit verschiedenen Wendepunkten dargestellt wurde. Ein absolutes Maximum ergab sich bei einem Nickelgehalt von 46%, welche Legierung um ca. 30% wirksamer war als die Legierung Cu_{80} Ni_{20}, die ihrerseits die Legierung Cu_{76} Ni_{24} übertraf, welch letztere, was den Nickelgehalt angeht, ungefähr der von mir unter-

[1] E. Englisch. Wied. Ann., Bd. 50 (1893), S. 88.

suchten Legierung Ni_A entsprechen würde. Wie weit die von Englisch gefundenen Resultate auch für höhere Temperaturen Gültigkeit haben, müsste allerdings erst noch festgestellt werden.

Zum Schluss dieses Teils erübrigt es noch, die E. M. K. der Kombinationen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur analytisch darzustellen. Der Avenarius'schen Formel entsprechend lässt sich die E. M. K. aller Kombinationen mit Ausnahme der Reinnickel enthaltenden darstellen als parabolische Funktion der Temperatur. In den nachstehenden Formeln ist die E. M. K. auf Volt bezogen, unter t ist die Temperaturdifferenz der heissen und kalten Kontaktstelle verstanden, wobei vorausgesetzt ist, dass die Temperatur der kalten Lötstelle konstant = 18° ist.

$Fe - Ni_{20}\ Cu_{80}$ $E = 0{,}0000404\,t - 0{,}0000170 \left(\frac{t}{100}\right)^2$

$Fe - Ni_{25}\ Cu_{55}\ Zn_{20}$ $E = 0{,}0000303\,t - 0{,}0000085 \left(\frac{t}{100}\right)^2$

$Fe - Ni_{17}\ Cu_{62}\ Zn_{21}$ $E = 0{,}0000252\,t - 0{,}0000647 \left(\frac{t}{100}\right)^2$

$Fe - Ni_{13}\ Cu_{65}\ Zn_{22}$ $E = 0{,}0000216\,t - 0{,}0000614 \left(\frac{t}{100}\right)^2$

$Fe - Cu$ $E = 0{,}0000138\,t - 0{,}000230 \left(\frac{t}{100}\right)^2$

$Fe - Cu_{92}\ Zn_8$ $E = 0{,}0000136\,t - 0{,}000238 \left(\frac{t}{100}\right)^2$

$Fe - Cu_{85}\ Zn_{15}$ $E = 0{,}0000152\,t - 0{,}000234 \left(\frac{t}{100}\right)^2$

$Fe - Cu_{72}\ Zn_{28}$ $E = 0{,}0000150\,t - 0{,}000269 \left(\frac{t}{100}\right)^2$

$Fe - Cu_{67}\ Zn_{33}$ $E = 0{,}0000150\,t - 0{,}000264 \left(\frac{t}{100}\right)^2$

$Fe - Cu_{62}\ Zn_{38}$ $E = 0{,}0000174\,t - 0{,}000284 \left(\frac{t}{100}\right)^2$

II. Teil.

Ermittlung der Verlustwärme einer Thermokette.

Wird die Kontaktstelle einer Thermokette erwärmt, so verteilt sich die aufgenommene Wärme, soweit dieselbe nicht in elektrische Energie umgesetzt wird, durch Leitung in die beiden die Kombination bildenden Drähte. Die Wärme pflanzt sich allmählich von Schicht zu Schicht fort. Mit der Zeit wird ein stationärer Zustand eintreten, dadurch gekennzeichnet, dass einem jeden Längenelement des Drahtes von dem benachbarten höher temperierten Elemente soviel Wärme zugefügt wird, als es seinerseits an das benachbarte niedriger temperierte Element und an das umgebende Medium abgiebt. Die diesem stationären Zustande entsprechende Temperaturverteilung längs des Drahtes wird also abhängig sein von dem inneren und dem äusseren Wärmeleitungsvermögen desselben. Das äussere Wärmeleitvermögen ist jedoch keine konstante Grösse, sondern ist abhängig von dem Medium, in welchem dieser Wärmeübergangsprozess stattfindet. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde, wie erwähnt, nur ein Medium herangezogen, Zimmerluft von 18° C. Wären die Werte für das innere und das äussere Wärmeleitvermögen der untersuchten Metalle bekannt gewesen, so wäre die Ermittlung der Temperaturverteilung im stationären Zustand und der in diesem Zustande nach aussen abgegebenen Wärme, der Verlustwärme der Thermokette, ein rein

mathematisches Problem gewesen. Für einzelne der Metalle, insbesondere für die reinen, liegen nun allerdings solche Werte für das innere Wärmeleitungsvermögen vor, doch besteht ihre Gültigkeit nur für niedrige Temperaturen, da auf Grund der von Wiedemann und Franz[1] gefundenen Proportionalität zwischen dem elektrischen und dem Wärmeleitvermögen der Metalle anzunehmen ist, dass letzteres sich ebenfalls mit der Temperatur ändert und zwar abnimmt. Für die vorliegenden Untersuchungen waren nun gerade die Werte der inneren Wärmeleitvermögen für höhere Temperaturen (bis 550°) von entscheidender Bedeutung, nach obigen Ausführungen waren dieselben jedoch als unbekannt anzusehen. Das äussere Wärmeleitungsvermögen setzt sich zusammen aus zwei Faktoren, dem Wärmeausstrahlungsvermögen der Körper und der Fähigkeit derselben, Wärme durch Leitung an das umgebende Medium abzugeben. Das äussere Wärmeleitvermögen ist ebenso wie das innere eine Funktion der Temperatur, deren Verlauf jedoch für die untersuchten Materialien ebenfalls unbekannt war.

Unter diesen Umständen musste die Ermittelung der Verlustwärme experimentell vorgenommen werden. Die Grundlage dieser Untersuchungen bildete die Feststellung der Temperaturverteilung im stationären Zustande für die einzelnen Stäbe.

Die Messung derselben geschah wieder thermoelektrisch und handelte es sich daher zuerst wieder um die Herstellung und Aichung geeigneter Messelemente. Bedingung für die Dimensionierung derselben war, dass sie nur einen kleinen Querschnitt erhielten, damit die von ihnen dem Stabe entzogene Wärme die Temperaturverteilung nur in völlig zu vernachlässigender Weise beeinflusste. Es wurde daher zu den Elementen, die wieder aus Eisen und Neusilber bestanden, letzteres jedoch von

[1] Wiedemann und Franz, Pogg. Ann. 98 (1853), S. 497.

einer anderen Zusammensetzung wie das bei dem vorher verwendeten 3 mm Element benutzte) Draht von 1.1 mm Stärke verwendet. Die zu lötenden Enden wurden flach geschlagen und möglichst dünn gefeilt. Das Löten geschah wieder mit Silberlot. Die Länge der Lötstelle betrug ca. 10 mm. Nach dem Löten wurden die Messelemente zu einer Art Bügel gebogen, die Lötstelle selbst erhielt eine halbrunde sich dem Umfang des zu messenden Drahtes anschmiegende Gestalt.

Die Aichung geschah derart, dass für eins dieser Messelemente in der früher beschriebenen Weise, unter Erhitzung der Lötstelle im Sand- und Ölbade, die E. M. K. desselben mittels der Poggendorff'schen Kompensationsmethode innerhalb geringer Temperaturintervalle als Funktion der Temperatur ermittelt wurde, während das thermoelektrische Verhalten der andern Messelemente nur bei einigen Temperaturen kontrolliert wurde. Die aus gleichem Material und in gleicher Weise hergestellten Elemente zeigten eine sehr gute Uebereinstimmung.

Die Resultate der Aichung sind in nachstehender Tabelle enthalten. Hierin bedeutet wieder:

t_1 die Temperatur der erhitzten Kontaktstelle,
t_2 die Endtemperatur,
t die Temperaturdifferenz.

r = S.E.	R = S.E.	t_1	t_2	t	E in Volt
6,4	1000	557	18	539	0,01321
6,2	—	538	—	520	0,01280
6,0	—	519	—	501	0,01239
5,8	—	501	—	483	0,01198
5,6	—	483	—	465	0,01157
5,4	—	465	—	447	0,01116
5,2	—	447	—	429	0,01075
5,0	—	428	—	410	0,01034
4,8	—	410	—	392	0,00993
4,6	—	393	—	375	0,00952
4,4	—	376	—	358	0,00911
4,2	—	358	—	340	0,00870
4,0	—	340	—	322	0,00829
3,8	—	323	—	305	0,00788
3,6	—	306	—	288	0,00746
3,4	—	289	—	271	0,00705
3,2	—	272	—	254	0,00663
3,0	—	256	—	238	0,00622
2,8	—	240	—	222	0,00581
2,6	—	223	—	205	0,00539
2,4	—	207	—	189	0,00498
2,2	—	191	—	173	0,00457
2,0	—	174	—	156	0,00415
1,8	—	158	—	140	0,00374
1,6	—	142	—	124	0,00332
1,4	—	126	—	108	0,00291
1,2	—	110	—	92	0,00249
1,0	—	93	—	77	0,00208
0,8	—	80	—	62	0,00166
0,6	—	64	—	46	0,00125
0,4	—	48	—	30	0,000832
0,2	—	33	—	15	0,000416

Wie aus der Tabelle hervorgeht, waren die neugefertigten Messelemente insofern etwas ungünstiger als das erst benutzte, als die Proportionalität zwischen E. M. K. und Temperatur grössere Abweichungen zeigte. Bei diesen dünnen Elementen musste ferner die Erhöhung des Widerstandes mit der Temperatur berücksichtigt werden, welche experimentell festgestellt wurde. Ausserdem waren die Abweichungen von der Proportionalität zwischen Stromstärke und Galvanometer-Ausschlag zu beachten. Unter Berücksichtigung all dieser Faktoren wurde eine Kurve in grossem Maßstabe verzeichnet, welche die von Thermoelementen angezeigte Temperatur direkt als Funktion des Galvanometer-Ausschlages darstellte und ein bequemes Arbeiten gestattete.

Die Erwärmung der Versuchsstäbe geschah mittels eines sechsflammigen Bunsenbrenners. Der zu untersuchende Teil der Stäbe war durch zwei auf die Stäbe aufgeschobene Schirme aus Messingblech gegen die Wärme-Ausstrahlung der Heizflamme geschützt. Neben dem zweiten Messingschirm wurde das erste Messelement angeordnet, die übrigen weiterhin so verteilt, dass ihre Abstände entsprechend der geringer werdenden Temperaturdifferenzen wuchsen. Die Befestigung auf den Versuchsstäben geschah mittels kleiner Schraubzwingen, durch welche die Lötstellen fest an das zu untersuchende Metall gepresst wurden. Um den Wärmeabfluss nach den Schraubzwingen möglichst einzuschränken waren dieselben durch Asbestpappe von dem Stabe isoliert. Im ganzen waren sechs bis acht Messelemente auf den Stäben verteilt je nach dem Leitungsvermögen der letzteren. Die Stäbe selbst wurden wieder auf Holzpfosten gelegt, sodass unter ihnen Platz für die Aufstellung des Bunsenbrenners blieb. Die freien Enden der Messelemente tauchten in Quecksilbernäpfe, die verschiebbar angeordnet waren. Von diesen führten Drähte zu einem Universalumschalter, ebenfalls mit Quecksilberkontakt, vermittels dessen ein jedes Mess-

element für sich durch einen Handgriff mit dem Galvanometer verbunden werden konnte.

Den eigentlichen Versuchen gingen Vorversuche voraus, um den Gang der Messelemente zu prüfen. Der Stab wurde erhitzt und dann der Abkühlung überlassen. Nun kühlen die höher temperierten Stellen wesentlich schneller ab wie die kälteren. Es werden daher die Temperaturdifferenzen auf dem Stabe immer kleiner, um dann ganz zu verschwinden. Die Angaben der Messelemente mussten diesen Verhältnissen genau entsprechen. Es handelte sich also darum, festzustellen, ob kleine Verschiedenheiten in der Befestigung der Thermoelemente auf den Stäben, die nicht zu vermeiden sind, von Einfluss auf den Gang der Elemente waren. Die Versuche lehrten, dass die Thermoelemente, in der beschriebenen Weise angewendet, als sichere und empfindliche Temperaturmesser arbeiteten. Was die absolute Empfindlichkeit anbelangt, so entsprach 1°C. = ungefähr 1,3 Skalenteil, sodass halbe Grade genau abzulesen waren, eine Empfindlichkeit die für die Zwecke dieser Untersuchungen mehr wie ausreichend war.

Zur Herstellung des stationären Zustandes mussten die Stäbe ungefähr eine halbe Stunde der Erhitzung ausgesetzt werden. Die Temperatur des ersten Messelementes wurde durchgängig bis auf ca. 550° getrieben. Die Versuche wurden sämtlich zwei mal gemacht mit nahezu identischem Resultat. Nachdem die Entfernungen der Messelemente bestimmt waren, konnte die Temperatur auf dem Stabe als Funktion der Entfernung vom ersten Messelement verzeichnet werden. Für die weiteren Entwickelungen sehr wichtig und deshalb besonders hervorzuheben ist es nun, dass die Gültigkeit der so experimentell gefundenen Funktionen nicht auf den speziellen Fall beschränkt ist, unter welchen sie ermittelt wurden, dass die Höchsttemperatur 550° betrug, vielmehr aus ihnen sich für jeden der untersuchten Stäbe die Temperaturverteilung

ergiebt, welche bei einer beliebigen Höchsttemperatur ($<550^0$) resultiert. Es folgert dies unmittelbar aus den Bedingungen für den stationären Zustand der Temperaturverteilung.

Fig. 2 giebt für den grössten Teil der untersuchten Metalle die graphische Darstellung der Temperaturverteilung, während sich dieselbe für den Rest aus dem unten angegebenen analytischen Ausdruck für dieselbe entnehmen lässt. Die Weglassung dieser Kurven, die eine grosse Ähnlichkeit mit den schon verzeichneten hatten, geschah, um die Übersichtlichkeit nicht zu stören. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich selbstverständlich nicht auf den Nullpunkt der Celsiusschen Skala, sondern sind die Temperaturdifferenzen des Stabes gegen die Umgebung.

Aus dieser graphischen Darstellung sind schon sehr interessante Schlüsse zu ziehen über das Verhalten der inneren Wärmeleitungsvermögen bei hohen Temperaturen. Es ist aus der Zeichnung sofort ersichtlich, dass das Wärmeleitungsvermögen der Reinmetalle, von Kupfer und insbesondere von Nickel und Eisen bei höheren Temperaturen sich bedeutend mehr ändert und zwar verkleinert als das der Legierungen. Besonders tritt das Verhalten des Reinnickels seinen Legierungen gegenüber hervor. Während die Kurve des Reinnickels zuerst so steil abfällt wie die der mit dem schlechtesten Leitungsvermögen ausgestatteten Legierung (Ni_A) fällt sie bei niedrigeren Temperaturen bedeutend langsamer und es übertrifft dann das Wärmeleitvermögen des Reinnickels wesentlich das der bestleitenden Nickellegierung (Ni_C).

Über die absolute Grösse der inneren Wärmeleitvermögen lässt sich aus der Kenntnis der Temperaturverteilung allein jedoch noch nichts entnehmen, sondern erst in Verbindung mit der Kenntnis der äusseren Wärmeleitvermögen.

Für die weiteren Entwickelungen erschien es zweck-

mäßig, die gefundenen Werte für die Temperaturverteilung analytisch darzustellen.

Die Funktionen lassen sich ausdrücken durch Gleichungen von der Form

$$(s+a)(T+b)^n = \text{Const.}$$

Hierin bedeutet s die Entfernung vom ersten Messelement, d. h. von dem Längenelement des Stabes, das eine Temperatur von 550° C. hatte, in mm, T die Temperaturdifferenz gegen die umgebende Luft, a und b sind Konstanten des Materials.

Die Kurven zeigen sämtlich einen hyperbelartigen Charakter, für $n = 1$ würden sie in die gleichseitige Hyperbel übergehen.

Die angegebenen Gleichungen beziehen sich, wie noch einmal hervorgehoben werden mag, auf Stäbe von 9 mm Durchmesser, deren Oberfläche, mit Ausnahme der von Eisen, blank und glatt war. Für Eisen sind zwei Gleichungen gegeben, deren eine sich auf einen Eisenstab bezieht, der noch mit der vom Walzen herrührenden Zunderschicht bedeckt, dessen Oberfläche also rauh und schwarz war. Die zweite Gleichung bezieht sich auf die Temperaturverteilung desselben Stabes, nachdem die Zunderschicht abgefeilt und die Oberfläche durch Schmirgelleinen blank gerieben war. Die Ermittlung des analytischen Ausdrucks war nur durch Probieren möglich und durch die Anwesenheit des Exponentialgliedes erschwert.

Ausdrücklich bemerkt mag noch werden, dass die angegebenen Gleichungen nicht etwa das Gesetz der Temperaturverteilung für die Stäbe darstellen sollen, sondern nur bis ca. 550° Gültigkeit haben, da sie für höhere Temperaturen versagen würden.

Die Gleichungen lauten:

Cu: $(s+71)(T+55)^{0,96} = 32200$

$Cu_{92}\ Zn_8$: $(s+64)(T+55)^{0,94} = 25800$

$Cu_{85}\ Zn_{15}$: $(s+60{,}5)(T+55)^{0,94} = 24100$

$Cu_{72}\ Zn_{28}$ }: $(s+54)\,(T+55)^{0,94} = 21600$
$Cu_{67}\ Zn_{33}$ }

$Cu_{62}\ Zn_{38}$: $(s+47{,}5)\,(T+52)^{0,94} = 18800$

Ni: $(s+24{,}8)\,(T+40)^{0,9} = 7500$

$Ni_{20}\ Cu_{80}$: $(s+36{,}5)\,(T+45)^{0,75} = 4250$

$Ni_{25}\ Cu_{55}\ Zn_{20}$: $(s+34{,}5)\,(T+45)^{0,7} = 2940$

$Ni_{17}\ Cu_{62}\ Zn_{21}$: $(s+38{,}25)\,(T+47{,}5)^{0,75} = 4540$

$Ni_{13}\ Cu_{65}\ Zn_{22}$: $(s+41)\,(T+50)^{0,75} = 4855$

Fe (schwarz): $(s+20{,}1)\,(T+35)^{0,94} = 7720$

Fe (blank): $(s+24)\,(T+35)^{0,95} = 9960.$

In diesen Formeln ist s überall auf Millimeter, T auf Centigrade bezogen.

Nachdem so die Temperaturverteilung für die einzelnen Stäbe festgestellt war, war die Grundlage zur Ermittlung der Verlustwärme gewonnen. Die von einem Stabe unter bestimmten Verhältnissen in der Zeit dt nach aussen abgegebene Wärme ist offenbar gleich der Wärme, die der Stab verliert, wenn er während der Zeit dt unter denselben Verhältnissen der Abkühlung überlassen wird. Die in dem Stabe enthaltene Wärme ist proportional seiner mittleren Temperatur. Es war also zu bestimmen, um wieviel die mittlere Temperatur in der Zeit dt abnahm. Um dies zu ermitteln, erschien es unter den gegebenen Verhältnissen am nächstliegenden, wenn man die Abkühlung des Stabes unmittelbar nach Messung der Temperaturverteilung mit Hülfe der an ihrer Stelle verbleibenden Messthermoelemente verfolgt hätte, indem man die Abnahme der Temperatur an diesen Stellen als Funktion der Zeit bestimmte. Eine nähere Betrachtung der Temperaturverhältnisse zeigt jedoch, dass diese Methode, obwohl sie den Vorzug hat, die Abkühlung des Stabes unter genau denselben Verhältnissen zu messen wie seine Temperaturverteilung, im vorliegenden Falle nicht anwendbar war.

Unterbricht man nämlich die Erhitzung des Stabes, so wird derselbe allerdings an jeder Stelle sofort beginnen,

abzukühlen, da die Wärmeströmung innerhalb des Stabes infolge der intensiveren Abkühlung der höher temperierten Stellen und der dadurch bedingten Verkleinerung der Temperaturdifferenzen sofort anfängt, langsamer zu werden, sodass den niedriger temperierten Stellen seitens der höher temperierten nicht mehr soviel Wärme zugeführt wird, als die ersteren ihrerseits abgeben. Das Verhältnis $\frac{dT}{dt}$ d. h. die Geschwindigkeit der Wärmeabnahme wird jedoch, durch die Wärmeleitungsvorgänge beeinflusst, zur Zeit $t = 0$ für die höchst temperierten Stellen unverhältnismäßig größer sein wie für die niedriger temperierten. Experimentell wurde beispielsweise festgestellt, dass der Werth von $\frac{dT}{dt}$ zur Zeit $t = 0$ für die Höchsttemperatur von 550° ungefähr 50 mal größer war, als der für 300° bei einer Entfernung beider Punkte von 25 mm. Die Wärmeverminderung des Stabes konzentriert sich also im ersten Augenblick — der für vorliegende Betrachtungen maßgebend ist — auf eine sehr kurze der höchst temperierten Stelle unmittelbar benachbarte Strecke, innerhalb welcher ausreichende Messungen ausgeschlossen waren.

Aus diesen Gründen wurde daher zur Ermittlung der Verlustwärme eine Methode angewendet, wie sie von Forbes[1] zur Bestimmung des inneren Wärmeleitungsvermögens der Metalle gebraucht ist, und die auf der Voraussetzung beruht, dass die von einem Längenelement des Stabes effektiv nach aussen abgegebene Wärme unabhängig von der Temperaturverteilung auf dem Stabe ist. Mit der Wirklichkeit stimmt diese Voraussetzung insofern nicht überein, als ein in der Luft befindlicher warmer Körper Strömungen derselben durch das Emporsteigen der erwärmten Luft veranlasst, die auf die Abkühlung des Körpers von Einfluss sind, und deren Stärke von der

[1] Forbes. Philos. Trans. of Ed. R. Soc. vol. XXIII und XXIV A. Wüllner. Experimentalphysik II, S. 286 (1896).

Temperaturverteilung in dem Körper differentiiert wird. Diese Einwirkung der Temperaturverteilung ist jedoch als so unbedeutend anzunehmen, dass es genügt, um die von jedem Längenelement eines Stabes nach aussen abgegebene Wärme zu ermitteln, ein Stück desselben Stabes gleichmäßig zu erwärmen, so dass die Wärmeleitung innerhalb desselben eliminiert ist, und bei der Abkühlung seine Temperatur als Funktion der Zeit zu beobachten.

Zur experimentellen Feststellung der Funktion $T = f(t)$ wurde ein Zeitmesser gebraucht, der nicht auf das Auge wirkte, da dasselbe, wenigstens zu Beginn der Abkühlung, vollkommen für die Beobachtung des Galvanometer-Ausschlages in Anspruch genommen war. Es wurde daher als Intervallmesser eine Tropfflasche mit Wasser verwendet, deren Tropfen auf eine Art Resonanzboden aufschlugen. Das hierdurch angegebene Intervall wurde aus der Zahl der Beobachtungen und der Zeitdauer, während welcher die Tropfflasche benutzt wurde — ihre Anwendung erwies sich nur während der ersten Minuten nötig — gerechnet. Das Intervall war veränderlich eingerichtet und betrug 3—4 Sekunden. Die weiteren Messungen wurden halbminutlich resp. minutlich vorgenommen und erfolgten nach der Uhr. Zur Bestimmung der Temperatur wurden dieselben Thermoelemente wie bei der Ermittlung der Temperaturverteilung benutzt.

Die in dieser Weise für die einzelnen Metalle gefundenen Werte der Funktion $T = f(t)$, die unter sich eine gewisse Übereinstimmung aufwiesen, würden, wenn das spezifische Gewicht und die spezifischen Wärmen der untersuchten Metalle unter sich gleich wären, einen Maßstab für die seitens der Metalle nach aussen abgegebene Wärme bilden. Es wurde daher die experimentell gefundene Funktion $T = f(t)$ der einzelnen Metalle bezogen auf ein ideelles spezifisches Gewicht von 10 und eine ideelle spezifische Wärme von 0,1, wodurch man vergleichbare Werte erhielt. Die Umrechnung geschah unter Zugrundelegung folgender

spezifischer Gewichte, die für die Legierungen ihrer prozentualen Zusammensetzung nach berechnet wurden.

Cu:	$S = 8{,}90$	Ni:	$S = 9{,}0$
$Cu_{92}\ Zn_8$:	$S = 8{,}76$	$Ni_{20}\ Cu_{80}$:	$S = 8{,}92$
$Cu_{85}\ Zn_{15}$:	$S = 8{,}67$	$Ni_{25}\ Cu_{55}\ Zn_{20}$:	$S = 8{,}61$
$Cu_{72}\ Zn_{28}$:	$S = 8{,}45$	$Ni_{17}\ Cu_{62}\ Zn_{21}$:	$S = 8{,}59$
$Cu_{67}\ Zn_{33}$:	$S = 8{,}36$	$Ni_{13}\ Cu_{65}\ Zn_{22}$:	$S = 8{,}56$
$Cu_{62}\ Zn_{38}$:	$S = 8{,}28$	Fe	$S = 7{,}8$.

Die spezifischen Wärmen betreffend, sind die der reinen Metalle bekannt, während sich die spezifischen Wärmen der Legierungen nach Regnault[1] aus den spezifischen Wärmen ihrer Bestandteile entsprechend dem Legierungsverhältnis rechnen lässt. Die Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur wurde berücksichtigt.

Es ergaben sich folgende Werte:

Cu:	$\sigma = 0{,}0897 + 0{,}0000230\ t$
$Cu_{92}\ Zn_8$:	$\sigma = 0{,}0869 + 0{,}0000228\ t$
$Cu_{85}\ Zn_{15}$:	$\sigma = 0{,}0844 + 0{,}0000226\ t$
$Cu_{72}\ Zn_{28}$:	$\sigma = 0{,}0796 + 0{,}0000222\ t$
$Cu_{67}\ Zn_{33}$:	$\sigma = 0{,}0777 + 0{,}0000220\ t$
$Cu_{62}\ Zn_{38}$:	$\sigma = 0{,}0755 + 0{,}0000218\ t$
Ni:	$\sigma = 0{,}108 + 0{,}0000450\ t$
$Ni_{20}\ Cu_{80}$:	$\sigma = 0{,}0933 + 0{,}0000274\ t$
$Ni_{25}\ Cu_{55}\ Zn_{20}$:	$\sigma = 0{,}0874 + 0{,}0000279\ t$
$Ni_{17}\ Cu_{62}\ Ze_{21}$:	$\sigma = 0{,}0855 + 0{,}0000262\ t$
$Ni_{13}\ Cu_{65}\ Zn_{22}$:	$\sigma = 0{,}0841 + 0{,}0000252\ t$
Fe:	$\sigma = 0{,}105 + 0{,}000058\ t$.

Die in dieser Weise umgerechneten Funktionen zeigten mit Ausnahme der sich für Eisen ergebenden eine große Übereinstimmung untereinander. Die physikalische Bedeutung dieses Resultats ist die folgende. Die von den Stäben nach aussen abgegebene Wärme wird zum Teil ausgestrahlt, zum Teil durch Leitung an die umgebende

[1] Vergl. A. Wüllner, Exp.-Phys. II, S. 625, (1896).

Luft abgegeben. Der letztere Anteil ist, da die Dimensionen der Stäbe und ihre Oberflächenbeschaffenheit ganz gleich war, für alle Metalle derselbe (abgesehen vom Eisen, dessen Oberfläche auch nach Abfeilen der Zunderschicht rauher wie die der andern blankgezogenen Metalle war). Die durch Ausstrahlung abgegebene Wärme ist unter sonst gleichen Verhältnissen proportional dem Strahlungskoeffizienten. Für die Mehrzahl der untersuchten Metalle waren die Werte für denselben nicht bekannt, jedenfalls hatte aber beispielsweise Kupfer einen niedrigeren Strahlungskoeffizienten wie seine Legierungen. Wenn nun trotz der Verschiedenheit der Strahlungskoeffizienten die gesamte nach aussen abgegebene Wärme nahezu gleich war, so geht daraus hervor, dass der Anteil der ausgestrahlten Wärme an dem gesamten Wärmeverlust nur gering war. Ein konkretes Urteil über die Größe dieses Anteils kann man gewinnen, wenn man die im vorigen ermittelte Temperaturverteilung des blanken mit der des schwarzen Eisens vergleicht. Es war $T = f(s)$. Nun verhalten sich, wie am Schluss der Abhandlung entwickelt ist, die von der Längeneinheit zweier Stäbe von gleichem inneren Leitungsvermögen nach aussen abgegebenen Wärmemengen für jede Temperatur direkt wie die Quadrate der zugehörigen Ableitungen von T nach s. Das Verhältnis der Differentialquotienten ist konstant, und zwar für den vorliegenden Fall $= 1.2$, sodass von der Längeneinheit des schwarzen Stabes bei derselben Temperatur das 1,44fache der Wärme des blanken Stabes nach aussen abgegeben wurde. Nimmt man an, dass dieses Plus allein von der Vergrößerung der Wärmeausstrahlung herrührt, so ergiebt sich, da nach Péclet das schwarze Eisen einen ca. 6 mal höheren Strahlungskoeffizienten hat, wie das blanke, folgende Beziehung zur Ermittlung des Anteils der ausgestrahlten Wärme, wenn L die durch Leitung, S die durch Strahlung abgegebene Wärme bedeutet.

$L+S=100$ | Hieraus rechnet sich $S=8{,}5$, d. h. für
$L+6S=144$ | den blanken Stab beträgt der Anteil der ausgestrahlten Wärme 8,5 %. Die anderen Metalle haben nun ihrerseits noch einen wesentlich geringeren Strahlungskoeffizienten, so dass für diese der Anteil der ausgestrahlten Wärme auf wenige Prozent herabsinkt.

Nach diesen Feststellungen war es als zulässig zu erachten, die von den Metallen, mit Ausnahme von Eisen nach aussen abgegebene Wärme als gleich anzusehn und zu ihrer Bestimmung das Mittel aus den Werten der Funktion $T=f(t)$ zu nehmen. Fig. (3) der Tafel giebt die graphische Darstellung dieser Funktion.

Hiermit ist der experimentelle Teil der Untersuchungen erledigt. Denn die von dem irgendwie temperierten Längenelement ds eines Stabes abgegebene Wärme ist jetzt proportional dem Wert $\frac{dT}{dt}$ für diese Temperatur, dessen Größe aus der gefundenen Funktion $T=f(t)$ zu entnehmen ist.

Die in der Zeiteinheit (Sekunde) abgegebene Wärme ist die Geschwindigkeit der Wärmeabgabe. Bezeichnet man dieselbe mit v und wird sie bezogen auf die Längeneinheit des Stabes (1 cm) so ist

$$v=\frac{dT}{dt}\cdot 10\cdot 0{,}1\cdot 0{,}636 \text{ secg cal.}$$

Hierin ist 10 das ideelle spezifische Gewicht, 0,1 die ideelle spezifische Wärme, auf welche die Funktion $T=f(t)$ bezogen war, 0,636 ist der Querschnitt der Stäbe in qcm.

Um den Differentialquotienten $\frac{dT}{dt}$ bequem zu ermitteln, wurde versucht die Funktion analytisch darzustellen, es zeigte sich jedoch, dass der Ausdruck sehr kompliziert wurde. Die Differentiation wurde daher graphisch ausgeführt, zu welchem Zweck die Kurve in großem Maßstab verzeichnet wurde. Die gefundenen Werte der Differentialquotienten wurden als Funktion der Temperatur

aufgetragen. Fig. 4 der Tafel stellt diese Funktion, $\frac{dT}{dt} = f(T)$ dar, wobei, wie überall bei diesen Untersuchungen, unter T die Temperaturdifferenz gegen die Umgebung verstanden ist. Diese Kurve liess sich durch folgenden analytischen Ausdruck darstellen

$$\frac{dT}{dt} = 3{,}14\left(2^{\frac{T}{100}+0{,}1} - 1{,}07\right).$$

Hieraus folgt

$$v = 2{,}00\left(2^{\frac{T}{100}+0{,}1} - 1{,}07\right).$$

Nachdem so die Temperaturverteilung für die einzelnen Stäbe und ihr äusseres Wärmeleitvermögen als Funktion der Temperatur gefunden war, war die Ermittlung der Verlustwärme eine rein rechnerische Aufgabe. Ist für einen der Stäbe s die Entfernung des Querschnitts mit der Temperatur T von der höchst temperierten Stelle, s_2 die Entfernung desjenigen Querschnitts, bei welchem die Temperaturerhöhung über die Umgebung beginnt, so ist die in der Zeiteinheit von dem Stabe auf der Strecke $s_2 - s_1$ abgegebene Wärme $W = \int_{s_1}^{s_2} v\,ds$ und es ist diese Wärmemenge identisch mit der Wärme, die derselbe Stab abgeben würde, wenn man ihn an einer Stelle auf die Temperatur T erhitzen und den stationären Zustand eintreten lassen würde.

Die Geschwindigkeit v hatten wir bestimmt als Funktion von T. Nach dem früheren war allgemein

$$T = \sqrt[n]{\frac{\text{Konst.}}{s+a}} - b. \text{ Mithin}$$

$$v = 2{,}00 \left(2^{\frac{\sqrt[n]{\frac{\text{Konst.}}{s+a}} - b}{100} + 0{,}1} - 1{,}07\right) \text{ und folglich}$$

$$W = 2{,}00 \int_{s_1}^{s_2} \left(2^{\frac{\sqrt[n]{\frac{\text{Konst.}}{s+a}} - b}{100} + 0{,}1} - 1{,}07\right) ds.$$

Das Integral ist nicht allgemein lösbar und wurde deshalb die Integration näherungsweise nach der Simpsonschen Regel durchgeführt, indem für eine grössere Zahl von Abszissenwerten die Ordinatenwerte der Funktion $v = f(s)$ ermittelt und die zwischen diesen Ordinaten liegenden Kurvenstücke als Parabelbögen angesehen wurden. Die Berechnung des Integrals ergab W in seiner Abhängigkeit von s. Die Entfernung s ihrerseits war mit der Temperatur T durch die früher gefundenen Beziehungen verknüpft, sodass W als Funktion von T resultierte.

Fig. 5 der Tafel giebt die graphische Darstellung von $W = f(T)$ und konzentrieren sich in diesem Diagramm die Resultate des zweiten Teils dieser Abhandlung. Denn es lässt sich aus demselben unmittelbar die Größe der Verlustwärme, deren Begriff ja identisch ist mit dem im vorigen entwickelten W_1 für eine beliebige Temperatur der höchst temperierten Stelle eines der untersuchten 9 mm starken Stäbe entnehmen.

Das durch die erhebliche Änderung ihres inneren Wärmeleitvermögens bei höheren Temperaturen differentiierte Verhalten der Reinmetalle gegenüber den Legierungen kommt auch in diesem Diagramme zum Ausdruck. Dasselbe ermöglicht es jetzt uns ferner in Verbindung mit der früher gefundenen Temperaturverteilung die absoluten

Werte für die inneren Wärmeleitvermögen zu errechnen und mag dabei, obwohl es ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt, mit einigen Worten verweilt sein.

Die durch einen Querschnitt eines Stabes hindurchgehende Wärmemenge ist gleich der gesamten Wärmemenge, die von dem Stabe unterhalb dieses Querschnitts nach aussen abgegeben wird, d. h. gleich der resp. Verlustwärme; ferner ist sie proportional dem Quotienten $\frac{dT}{ds}$, dem Querschnitt und dem inneren Wärmeleitvermögen, sodass sich letzteres aus diesen Beziehungen bestimmen lässt.

Im Folgenden sind einige so berechnete Wärmeleitvermögen angegeben und zwar bezogen auf einen Querschnitt von 1 qcm, eine Temperaturdifferenz von 1^0 C. in einer Entfernung von 1 cm, Sekunden und Grammkalorieen.

Für Fe	bei 550^0 C.		$l = 0{,}07$
„ „	„ 150^0 „		$l = 0{,}125$
Für Cu	bei 550^0 „		$l = 0{,}50$
„ „	„ 160^0 „		$l = 0{,}73$
Für Cu_{92} Zn_8	bei 550^0 „		$l = 0{,}39$
„ „ „	„ 190^0 „		$l = 0{,}47$
Für Ni	bei 550^0 „		$l = 0{,}062$
„ „	„ 145^0 „		$l = 0{,}09$
Für Cu_{80} Ni_{20}	bei 550^0 „		$l = 0{,}96$
„ „ „ „	„ 150^0 „		$l = 0{,}09$.

Um die im vorigen gewonnenen Resultate über die Größe der Verlustwärme zu verallgemeinern, erübrigt es noch, die Beziehungen zwischen den Versuchsstäben und Stäben anderen Durchmessers festzustellen. Dieselben sind verhältnismäßig einfach und auf folgendem Wege abzuleiten.

Die Temperaturverteilung auf einem Stabe, d. h. die Funktion $T = f(s)$ ist abhängig von dem inneren und dem äusseren Wärmeleitungsvermögen desselben. Letztere sind ihrerseits Funktionen der Temperatur. Hat man nun einen

zweiten Stab, dessen beide Leitungsvermögen andere Werte haben, die sich jedoch in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur von den ersten nur durch einen konstanten Faktor unterscheiden, so wird zwischen den Temperaturverteilungen der beiden Stäbe die Beziehung bestehen, dass das Verhältnis der Ableitungen von T nach s konstant ist. Kennt man dies Verhältnis, so ist damit die durch den zweiten Stab gehende Wärme bestimmt.

Es sei:

l_1 das innere, k_1 das äussere Wärmeleitvermögen,
l_2 und k_2 die resp. Werte für den zweiten Stab,
ζ_1 der Wert $\frac{dT}{ds}$ für den ersten Stab } bezogen auf die-
ζ_2 „ „ „ „ „ zweiten „ } selbe Temperatur,
W_1 die durch den Querschnitt von der Temperatur T gehende Wärme für den ersten Stab, d. h. die Verlustwärme für die Temperatur T für den ersten Stab,
W_2 derselbe Wert für den zweiten Stab.

Dann besteht einmal, wenn man die durch die gleich temperierten Querschnitte der beiden Stäbe fliessenden Wärmemengen in Betracht zieht, die Beziehung:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\zeta_1}{\zeta_2} \cdot \frac{l_1}{l_2}.$$

Zieht man andererseits die von beiden Stäben unterhalb der gleich temperierten Querschnitte nach aussen abgegebenen Wärmemengen in Betracht, so gilt:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\zeta_2}{\zeta_1} \cdot \frac{k_1}{k_2}.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\zeta_2 = \zeta_1 \sqrt{\frac{l_1}{l_2} \cdot \frac{k_2}{k_1}}.$$

Mithin ist:

$$W_2 = \frac{l_2}{l_1} \cdot W_1 \sqrt{\frac{l_1}{l_2} \cdot \frac{k_2}{k_1}}.$$

Nun erfüllen zwei Stäbe von demselben Material aber verschiedenem Durchmesser genau die Bedingungen, unter

welchen die vorstehenden Gleichungen aufgestellt sind, da ihre Wärmeleitvermögen vollkommen gleichartige Funktionen der Temperaturen sind.

Ist d der Durchmesser des Stabes, dessen Verlustwärme verglichen werden soll mit der des 9 mm Stabes, so ist

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{9^2}{d^2} \quad \Big| \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{9}{d}.$$

Mithin

$$W_2 = W_1 \cdot \frac{d^2}{9^2} \sqrt{\frac{9^2 \, d}{d^2 \cdot 9}} = \frac{W_1 \cdot d^2}{27} \sqrt{\frac{1}{d}}.$$

Die Verlustwärme eines 1 mm starken Stabes ist also beispielsweise $= \frac{1}{27}$ der Verlustwärme des 9 mm-Stabes.

Unter Benutzung dieser Beziehungen lässt sich also mit Hülfe des Diagrammes Figur 5 der Tafel für Stäbe jeden Durchmessers die Verlustwärme ermitteln.

Die Zusammenstellung der Versuchsresultate.

Nach der Verallgemeinerung der Resultate des zweiten Teils sind jetzt alle Werte zur Ermittelung des thermoelektrischen Nutzeffektes gegeben. Da jedoch die Errechnung desselben keinerlei Schwierigkeiten macht, seien nur einige markante Beispiele zur Illustrierung der gewonnenen Resultate angeführt.

Es war der spezifische thermoelektrische Nutzeffekt:

$$\eta = \frac{EJ}{EJ + W_v},$$ wobei ein Gesamtwiderstand von 1 Ω vorausgesetzt war.

W_v muss in demselben Maßsystem ausgedrückt werden wie EJ.

EJ ist in Volt-Ampères, W_v in Sekundengrammkalorien ausgedrückt und es ist ferner:

1 Volt-Ampère = 0,102 sec mkg

1 sec gcal = 0,428 „ „

Mithin waren die Werte von W_v mit dem Faktor $\frac{0,428}{0,102} = 4,2$ zu multiplizieren.

Die folgenden Beispiele beziehen sich sämtlich auf Kombinationen von 1 mm starken Drähten.

1) Eisen — $Cu_{80} Ni_{20}$. Berechnung des Nutzeffektes für eine Temperaturdifferenz der Lötstellen von 500° C.

Es ist E = 0,0197 Volt, dann wird bei einen Gesamtwiderstand von 1 Ω

J = 0,0197 Amp.

Die Verlustwärme für Eisen:

$$W_v = \frac{9,7}{27} \text{ sec gcal. Für } Cu_{80} Ni_{20} \text{ wird}$$

$$W_v = \frac{8,9}{27} \text{ sec gcal.}$$

Mithin $$\eta = \frac{0,0197^2}{0,0197^2 + \frac{9,7+8,9}{27} \cdot 4,2.} = 0,000134$$

Analog wird für:

2) Eisen-Nickel bei 500° Temperaturdifferenz

$\eta = 0,0000385$,

3) Eisen-Kupfer bei 300° Temperaturdifferenz

$\eta = 0,00000304$.

Würden bei gleichbleibendem Gesamtwiderstand anstatt einen Elementes n Elemente hintereinander verwendet, so wäre der Nutzeffekt n mal so gross. Es ist also der Nutzeffekt der Thermoketten eine ausserordentlich variable Grösse, da die Verlustwärme unabhängig von der erzeugten elektrischen Energie ist.

Für die technische Verwendung kommen ausser dem thermoelektrischen Nutzeffekt noch der durch den inneren Widerstand der Thermosäulen hervorgerufene Verlust

sowie der kalorische Effekt der Heizung in betracht. Diese Verhältnisse sind jedoch leicht zu übersehen, während die Ermittlung des thermoelektrischen Nutzeffektes, wie aus diesen Untersuchungen hervorgeht, komplizierter Natur ist.

Jedenfalls lassen sich für irgendwie gegebene Verhältnisse mit Hülfe der hier gewonnenen Resultate die günstigsten Bedingungen für eine arbeitende Thermosäule finden.

Das Eine geht ferner aus den Untersuchungen hervor, dass es nie möglich sein wird, die Thermoelektrizität als Kraftquelle für einen grösseren Energiebedarf zu benutzen. Denn je mehr man den thermoelektrischen Nutzeffekt durch geringe Dimensionirung der Drähte zu steigern sucht, um so mehr wächst der innere Widerstand, sodass sehr bald die Grenze für eine Verbesserung des Nutzeffektes erreicht ist.

Obwohl also das schwerwiegendste Problem der heutigen Technik, die Umwandlung der Wärme direkt in elektrische Energie durch Anwendung der Thermoelektrizität bereits gelöst ist, so ist diese Lösung doch wegen der mit den thermoelektrischen Vorgängen unzertrennlich verbundenen Wärmeleitungsvorgängen wertlos. Ja, es giebt uns die Thermoelektrizität nicht einmal einen Fingerzeig über die Art des Energieumwandlungsprozesses, weil wir die Wärmeleitung nicht eliminieren können, um zu entscheiden, ob sie ein integrierender Faktor für die thermoelektrischen Erscheinungen ist oder nicht.

Vorstehende Untersuchungen wurden im physikalischen Institut der Universität Rostock ausgeführt und ist es mir an dieser Stelle eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. phil. et med. Ludwig Matthiessen, für die Güte, mit welcher er meine Arbeiten förderte und mir für dieselben Raum und Mittel zur Verfügung stellte, meinen geziemenden Dank auszusprechen.

Rostock, im Juli 1898.

Der Verfasser.

Fig 1. E-f(T)

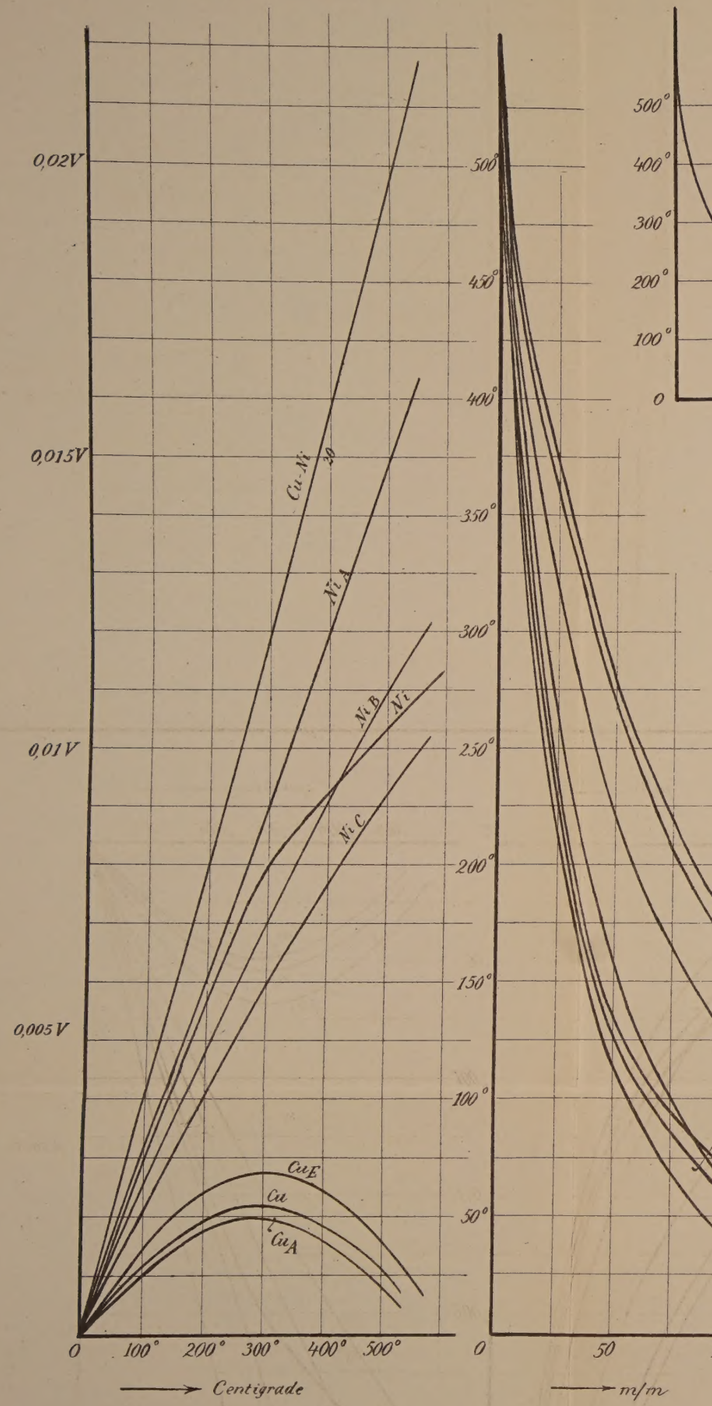


Fig. 3.
T-f(t)

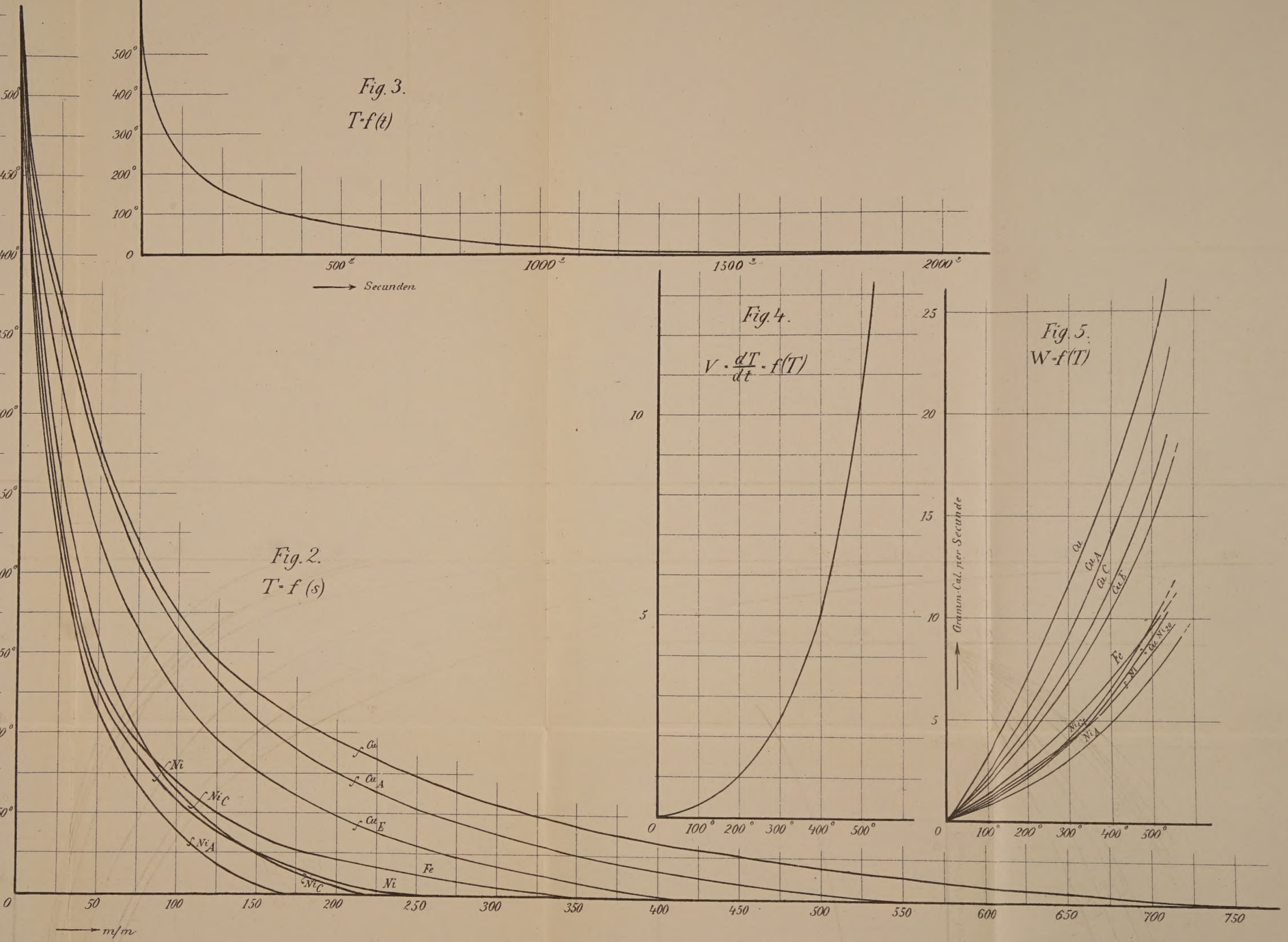


Fig. 2.
T-f(s)

Fig. 4.
$V \cdot \frac{dT}{dt} - f(T)$

Fig. 5.
W-f(T)